This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

QC
437
F73

YB 09677

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Bonn Muir
Class 380
-844

Digitized by Google

Ueber Absorptionsspektra von Dämpfen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt am 25. Januar 1905

von

Wilhelm Friederichs

aus Cöln.

A. Tillewein, Königswinter.
1905.

Digitized by Google

GC437
F73

Berichterstatter: Herr Professor
Dr. H. Kayser.

Digitized by Google

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

161652

Digitized by Google

QC437
F73

Berichterstatter: Herr Professor
Dr. H. Kayser.

Digitized by Google

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

161652

Digitized by Google

Digitized by Google

Das Streben der modernen Spektroskopie geht dahin, durch eingehende Untersuchung möglichst vieler Spektren ein möglichst exaktes Bild der Molekular-Bewegung zu gewinnen, um dadurch Aufschluss zu erhalten über das Wesen des Lichtes, »über die Konstitution der Materie auf Grund ihrer Beziehungen zum Licht«. [1]) Während nun in dieser Richtung seit Einführung der Rowland'schen Gitter die Emissions-Spektroskopie gewaltige Erfolge zu verzeichnen hat, sind eingehende Untersuchungen auf dem Gebiete der Absorptions-Spektroskopie nur in äusserst geringer Anzahl vorhanden. Nur von einigen wenigen Dämpfen und Gasen existieren genauere Messungen. Und doch verspricht gerade die Untersuchung von Absorptionsspektren der Gase und Dämpfe grosse Erfolge, einmal weil allein bei den Gasen und Dämpfen die Molekularbewegung frei und unbehindert ist, ferner aber auch, weil man bei der Untersuchung von Gasen und Dämpfen in Absorption so leicht den Einfluss von Temperatur- und Druckveränderungen auf die Molekularbewegung festzustellen imstande ist. Diese Möglichkeit, beliebig die Temperatur zu variieren, gibt uns ferner ein Mittel an die Hand, solche Körper zu untersuchen, die bei so geringer Temperatur schon zerfallen, dass es überhaupt nicht möglich ist, ihr Emissionsspektrum zu erhalten. Eine weitere interessante Frage, die die Untersuchung von Gasen und Dämpfen in Absorption zu beantworten verspricht, ist es zu untersuchen, ob mit der Dissociation des Molekels das Spektrum charakteristische Aenderungen erfährt, ob bei einem Elemente, dessen Molekel bei höherer Temperatur zerfällt, das Bandenspektrum verschwindet, oder

[1]) Hasselberg Über das Spektrum des Jodgases. (Mém. de l'accad. imp. d. sciences de St. Petersbourg. 1889. VII Serie Tome XXXVI. hr. 17.)

Digitized by Google

in ein Linienspektrum übergeht, mit anderen Worten, ob in Lockyers Sinne die Ueberführung von Spektren niederer in solcher höherer Ordnung möglich erscheint. Noch ein weiteres: Die wenigen vorhandenen brauchbaren Arbeiten über Absorptionsspektra befassen sich fast ausschliesslich mit dem sichtbaren Teil des Spektrums. Es erscheint daher von besonderem Interesse, einmal die Grenzbezirke und vor allem das Ultra-Violette einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Nach allen angegebenen Richtungen hin soll die vorliegende Arbeit nur einen Vorversuch darstellen.

1. Jod.

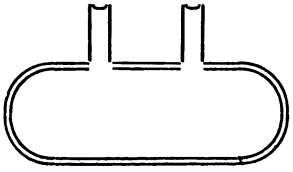
Das Absorptionsspektrum des Joddampfes ist eines der wenigen Absorptionsspektren, die bisher genau untersucht sind. Ich erwähne nur die beiden Hauptarbeiten, nämlich die von Hasselberg[2]) und die von Konen[3]); bei letzterem findet sich auch die Angabe der gesamten Litteratur. Hasselberg photographiert das Spektrum bei grosser Dispersion (grosses Rowland'sches Gitter) und liefert exakte Messungen. Konen hat in seiner im Bonner physikalischen Institut ausgeführten Arbeit den Einfluss von »Dichte-, Dicke- und Temperaturänderungen quantitativ« untersucht. Seine Versuche bezüglich des Einflusses von Temperaturänderungen — für alles andere verweise ich auf das Original — hatten den gewünschten Erfolg nicht ganz, insofern als es ihm nicht gelang, bei hoher Temperatur eine charakteristische Aenderung des Spektrums nachzuweisen. Er benutzte für hohe Temperaturen »einen aus zwei unglasierten Porzellanröhren bestehenden Apparat, deren Enden mit Glimmerplatten verschlossen waren. Erhitzte er nun über 800°, so löste sich die Kittung der Glimmerplatten, die Röhren wurden undicht und der Joddampf diffendierte ausserordentlich rasch heraus; ausserdem wurden die Glimmerplatten undurchsichtig«. Dieses durch die Unvollkommenheit des Apparates bedingte Hindernis war bei meinen Ver-

[2]) s. Anmerk. 1.

[3]) Über die Spektren des Jod. (Inaug. Diss. Bonn 1897 u. Wied. Ann. 65 (1898) p. 257.)

Digitized by Google

suchen vollständig beseitigt, indem mir durch die Güte des Herrn Professor Kayser ein Absorptionsgefäss aus geschmolzenem Quarz zur Verfügung stand. Diese Röhre hatte nebenstehende Form:



Sie entstammte der Firma W. C. Heraeus in Hanau. Sie wurde zur Längsdurchsicht verwandt und war an den Enden so glatt verblasen, wie es kaum eine Glasröhre sein kann. Bemerken muss ich allerdings noch, dass die Röhre doch nicht dieselbe Durchlässigkeit für Licht besass wie ein Glasgefäss. Es hat dies seinen Grund darin, dass solche Quarzgefässe nach mehrmaligem Erhitzen mit der Gasflamme eine leichte milchige Trübung zeigen. Sie haben den grossen Vorteil, dass man sie, da der Schmelzpunkt des Quarzes bei etwa 2300° liegt, unbeschadet bis über 2000° erhitzen kann. Zudem ist der Ausdehnungskoeffizient des Quarzes so unendlich klein, dass man mit einer Stichflamme an das kalte Gefäss herangehen kann, ohne Gefahr zu laufen, einen Sprung zu erzeugen. Mit Hülfe dieser Röhre gestaltete sich die Versuchsanordnung äusserst einfach. Als Lichtquelle diente der Auerbrenner, über den ein Mantel aus Eisenblech gestülpt war, der eine kurze seitliche Röhre von 3 cm Durchmesser zum Austritt des Lichtes trug. Das Lichtbüschel ging dann durch das Absorptionsgefäss und durch den Spektralapparat in die photographische Kamera. Als Absorptionsgefäss diente die eben besprochene Quarzröhre, die in Ermangelung eines bei hohen Temperaturen dauerhaften Kittes einfach mit Asbestpfropfen verschlossen war. Diese Röhre war ganz — zur Vermeidung des Ueberdestillierens auch die Ansatzröhren — in einem doppelwandigen, unten offenen Asbestkasten eingeschlossen, der nur je eine seitliche Oeffnung zum Durchgang für das Licht besass. Diese beiden Oeffnungen konnten nicht mit Glimmerplatten versehen werden, weil

Digitized by Google

dann stets so starke Interferenzstreifen auftraten, dass das Spektrum kaum zu erkennen war. Zur Erhitzung dienten ein grosser und zwei kleine Bunsenbrenner sowie zwei Gebläseflammen. Auf diese Weise war es mir möglich, die Temperatur beliebig zu variieren Die höchste Temperatur, die ich im Innern des Gefässes so erreichte, war etwa 920°. Sie wurde gemessen mit einem Platin-Rhodium-Thermoelement Es war jedoch nicht möglich, die Messung anzustellen, wenn die Röhre mit Joddampf gefüllt war, da nach den Erfahrungen von Konen [4]) auch Platin von diesem Dampfe angegriffen wird. Als Spektralapparat diente ein kleines Spektroskap à vision directe. Die Dispersion war so gering, dass die Länge der Photographie des ganzen Spektrums nur 4 cm betrug. Diese geringe Dispersion wurde deshalb gewählt, weil dem Versuche von Konen neben den angedeuteten technischen Schwierigkeiten auch wohl noch der Umstand hinderlich war, dass die angewandte Dispersion — er benutzte das »kleine Gitter« — zu gross war. Denn je kleiner die Dispersion ist, desto schärfer wird natürlich in den Absorptionsstreifen der Uebergang vom Dunklen zum Hellen sein und desto eher wird man daher eine Abflachung dieser scharfen Grenzen und einen allmählichen Uebergang in das kontinuierliche Spektrum wahrnehmen können.

Direkt vor dem Spektroskap, dessen Fernrohr abgeschraubt war, stand das Objektiv (Zeiss, Anastigmat) der photographischen Kamera. Das Spektroskap war mit dem Objektiv durch eine Röhre aus schwarzer Pappe verbunden, die zudem mit schwarzem Tuch umwickelt und vollständig lichtdicht war. Photographiert wurde auf Dr. Schleussners Orthochromatische Gelatine-Emulsionsplatten. Die Belichtungsdauer schwankte je nach Dichte und Temperatur zwischen 30 Min. und 1 3/4 Std. Zur Orientierung wurde stets die Natriumlinie photographiert.

Der Joddampf zeigt bei niederer Temperatur ein schönes Absorptions-Bandenspektrum, das auf der Photographie aus schwarzen Linien besteht. Erhitzt man nun stärker,

[4]) **Dissertation p. 12.**

Digitized by Google

so nimmt zunächst die Absorption zu, die Banden erscheinen schärfer. Bei weiterer Steigerung der Temperatur nimmt dann die Absorption erst langsam dann schneller ab, sobald die Dissociation beginnt, also oberhalb 500°. Die Banden werden unscharf und verblassen mehr und mehr. Endlich bei der höchsten von mir erreichten Temperatur verschwinden die Banden ganz. Man sieht ein vollständig kontinuierliches Spektrum. — Es erscheint nur eine Andeutung der Wasserdampf-Bande, die von den Gebläseflammen herrührt. —

Aus diesem vollständigen Verschwinden der Banden folgt meines Erachtens, dass in der Tat das Bandenspektrum dem Molekel J_2 zuzuschreiben ist. Bei der von mir erreichten Höchsttemperatur ist etwa der von Konen [5]) angegebene Zustand erreicht, wo der Dampf zur Hälfte dissociiert ist. Es werden dann immer gleich viele Molekel sich zersetzen und zurückbilden. Bei der Dissociation und Wiedervereinigung der Molekel wird Licht emittiert, das dem Bandenspektrum entspricht. Diese Emission hat bei der erreichten Temperatur ihr Maximum erreicht und wird dann gleich sein der durch die gerade unzersetzten Molekel bewirkten Absorption, sodass auf der Photographie das kontinuierliche Spektrum erscheint. Diese Erklärung ist natürlich eine Hypothese.

2. Schwefel.

Das Molekel des Schwefels zerfällt in ähnlicher Weise wie das des Jod bei hoher Temperatur. Ich stellte deshalb mit Schwefel Versuche in derselben Richtung an wie mit Jod. Das Absorptionsspektrum des Schwefels ist bisher untersucht von Brewster [6]), Gernez [7]), Salet [8]), Lockyer [9]), Eder u. Valenta [10]) sowie Howe u. Mulden [11]). Meine Versuchsanordnung war genau dieselbe wie bei

[5]) Dissert. p. 67.
[6]) Phil. Mag. (3) (8) (1836) p. 384.
[7]) C. R. 74 (1872) p. 803.
[8]) C. R. 73 (1871) p. 559 und 74 (1872) p. 865.
[9]) Phil. Mag. (4) (49) (1875) p. 320.
[10]) Wien. Denkschr. 63 (1896).
[11]) Zs. f. Physik. Chemie 36 (1901) p. 116.

Digitized by Google

der Untersuchung des Jod. Die Absorption geht vom Violett aus und erstreckt sich bis zum Roten. Allmählich werden alle Strahlen mit Ausnahme der roten und gelben absorbiert. Steigert man nun die Temperatur, so nimmt die Absorption nach dem Violett zu ab. Wenn Grün und Blau wiedererscheint, so zeigen sich die Banden, welche sich vom Violetten bis zum Grünen erstrecken. Die Erscheinung wird deutlicher, die Banden schärfer, wenn man die Schichtdicke vergrössert. Erhitzte ich nun bis über 900° so wurden die Banden allerdings verschwommen und waren auf einigen Photographien kaum mehr zu erkennen, dafür aber kamen sie auf anderen, bei scheinbar denselben Bedingungen wieder ziemlich scharf zum Vorschein. Ich glaubte etwas bessere Bedingungen zu bekommen, wenn ich grössere Sorgfalt auf gleichmässigere Erwärmung legen würde. Zu dem Zwecke brachte ich bei sonst derselben Versuchsanordnung die Röhre in einen mit zwei Fenstern versehenen Kasten aus Eisenblech; aber auch so konnte ich kein besseres Resultat erzielen. Die Dissociation des Schwefels nimmt folgenden Verlauf: Bei 500° beträgt die Dampfdichte 192 ($O_2 = 32$) was der Molekulargrösse S_6 entspricht. »Mit steigender Temperatur nimmt die Dampfdichte stetig ab, wird erst bei 1000° konstant und beträgt dann 64..... Es folgt daraus, dass bei 1000° die Moleküle Schwefel aus 2 Atomen bestehen.« [12]) Man wird also das Bandenspektrum dem Molekel S_6 zuschreiben müssen und kann meines Erachtens auf ein Verschwinden des Spektrums erst hoffen, wenn man die Temperatur auf wenigstens 1000° steigert.

3. Metalle (Bi, Pb, Zn)

Ich versuchte sodann ein messbares Spektrum einiger noch wenig oder gar nicht untersuchter Metalle zu erhalten nämlich Bi, Pb, Zn. Diese Versuche jedoch scheiterten vollständig. Da ich nämlich bei meiner Versuchsanordnung wie bekannt nur bis zu einer Temperatur von wenig über 900° gelangte, die genannten Metalle aber

[12]) Richter p. 114.

Digitized by Google

erst oberhalb dieser Temperatur zu »destillieren«[13]) beginnen, so hätte ich um den Siedepunkt zu erniedrigen, die Röhre evakuieren und, da für diese hohen Temperaturen kein dauerhafter Kitt existiert, abschmelzen müssen. Es wäre dies ja mit Hülfe der Knallgasflamme möglich gewesen, aber nur mit grosser Gefahr für die Röhre und ausserdem hätte ich sie für jeden weiteren Versuch immer wieder zur Fabrik schicken müssen. Das Zink jedoch beginnt schon bei 950° [14]) zu destillieren. Ich versuchte daher durch sorgfältigere Isolation des Absorptionsgefässes gegen Ausstrahlung und durch Untersetzen einer dritten Gebläseflamme die Temperatur zu steigern. Aber nun musste ich zum Schaden der Röhre die Erfahrung machen, dass das Quarz von dem Metalloxyd stark angegriffen wird. Ich stand daher von diesen Versuchen ab und wandte mich zur Untersuchung einiger Körper, die schon bei geringer Temperatur dissociieren, nämlich des Tellurdichlorid und des Mangansuperchlorid.

4. Tellurdichlorid. ($TeCl_2$)

»Das Tellurdichlorid ist ein schwarzer, nicht deutlich krystallinischer Körper, der an der Luft sehr leicht feucht wird und sich mit Wasser unter Bildung von telluriger Säure und Tellur zersetzt.« [15]) »Der Dampf besitzt eine ziemlich intensive schmutzig rote Farbe.« [16]) Gernez beobachtete bei ihm ein »charakteristisches Absorptionsspektrum«, macht jedoch über die Lage der Streifen keine näheren Angaben. In der schon erwähnten Arbeit veröffentlicht Michaelis eine Untersuchung über das Absorptionsspektrum des Tellurdichlorid von Professor Wüllner Dieser findet wie schon Gernez zahlreiche »Linien« im Orange und namentlich im Grünen, die aber schon im Rot beginnen. Er bestimmt dann die Lage der Linien »bei einem Apparat, dessen Skala durch die beigefügten Fraunhoferschen Linien charakterisiert ist« und stellt dann weiter fest, dass beim Erhitzen der Dampf

[13]) Richter p. 446 u. a.
[14]) Richter p. 379.
[15]) A. Michaelis. Zur Kenntnis der Chloride des Te. (Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. XX (3) 1887 p. 2489.
[16]) ibid.

Digitized by Google

»eine immer hellere Farbe« annimmt, zuletzt »rein gelb« wird und dann kein Absorptionsspektrum mehr zeigt, wobei das Tellurdichlorid in Tellurtetrachlorid und Tellurdioxyd übergeht.

Versuchsordnung.

Da es bei diesen und den folgenden Versuchen darauf ankam, eine messbare Photographie zu erhalten, so musste ich natürlich eine grössere Dispersion wie bei den vorherigen Versuchen anwenden. Herr Professor Kayser stellte mir in liebenswürdiger Weise das sogen. kleine Gitter des Bonner physik. Instituts zur Verfügung. Es ist dies ein ausserordentlich lichtstarkes Rowlandsches Gitter von 1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch, das nach den Angaben von Herrn Professor Kayser in einem schweren Messingkasten fest justiert ist. Als Lichtquelle diente der positive Krater des elektrischen Kohlebogens, dessen Licht mittelst einer Linse auf den Spalt geworfen wurde. Als Absorptionsgefäss diente eine Glaskugel von 5 cm Durchmesser, die ich mit ungefähr $^1/_4$ g Tellurdichlorid beschickte und, um die Zersetzung zu verlangsamen, evakuierte. Diese Kugel setzte ich direkt vor den Spalt, erhitzte sehr vorsichtig und langsam und liess dann, wenn sich eine hinreichende Menge Dampf entwickelt hatte, was an der roten Farbe zu erkennen war, das Licht hindurchgehen. In den meisten Fällen war jedoch der Dampf in einer halben Minute vollständig zersetzt; er hatte eine gelbe Farbe angenommen Da nun eine halbe Minute Expositionszeit zu kurz war, so blendete ich dann das Licht ab und wiederholte dasselbe mit einer neuen Kugel. Aber auch so misslang mancher Versuch, bis ich endlich bei einer Belichtung von ungefähr $1^1/_2$ Minuten eine Platte erhielt, die zwar an Schärfe noch viel zu wünschen übrig liess aber doch wenigstens eine angenäherte Messung gestattete. Bemerken muss ich noch, dass das von mir benutzte Tellurdichlorid der Firma Merk in Darmstadt entstammte und ferner, dass hier und in den folgenden Versuchen auf Films photographiert wurde. Gemessen wurden die Kanten der Banden d. h. der plötzliche Uebergang vom Dunkeln zum Hellen. Dieser Uebergang nun war, wie

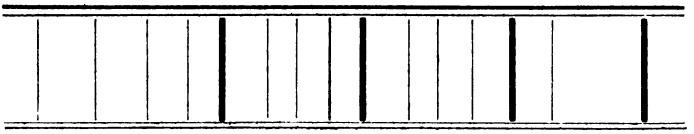
Digitized by Google

ich schon oben erwähnte, nicht ganz scharf und daher unter dem Mikroskop der Messmaschine teilweise überhaupt nicht zu sehen. Ich verfuhr deshalb folgendermassen: Unter einer ganz schwach vergrössernden Lupe kennzeichnete ich mittelst einer möglichst feinen Nadel die zu messenden Kanten durch einen ganz feinen Punkt und mass dann den Abstand dieser Punkte. Als Normalen dienten die Eisenlinien.

Resultat:

Das Absorptionsspektrum des Tellutdichlorid ist charakterisiert als ein Bandenspektrum, dessen Banden sich nach den grösseren Wellenlängen abschattieren und sich vom Roten bis zum Grünen erstrecken und zwar höchstwahrscheinlich weiter nach dem Blauen zu als auf meiner Platte ersichtlich ist. Die von mir benutzten orthochromatischen Films besitzen nämlich im Grünen ihr Empfindlichkeits-Minimum und so kommt es, dass schon die letzte von mir gemessene Kante $\lambda = 5354$ schwächer ist als die übrigen und dass von hier ab bis ungefähr $\lambda = 4800$ die Platte fast gar keine Schwärzung zeigt. Die Banden des Spektrums sind in Gruppen geordnet, deren jede wieder aus einer Reihe von Banden besteht, welche jedoch nur zum Teil messbar waren. In der folgenden Figur ist die erste Bande jeder Gruppe durch eine dickere Linie markiert, während sie im Verzeichnis der Wellenlängen jedesmal mit A bezeichnet ist. Der Abstand der Gruppen d. h. der ersten Kanten jeder Gruppe von einander nimmt nach dem Roten hin zu, der Abstand der Kanten innerhalb der einzelnen Gruppen nimmt ab. Eine Gesetzmässigkeit konnte ich dabei nicht nachweisen. Die hier und im folgenden angegebenen Wellenlängen sind das Resultat von 12—16 Parallelmessungen. Die zweite Rubrik gibt die Messungen von Wüllner an.

Digitized by Google



Friederichs	Wüllner
	642
	629
	621
	616
	612
	600
	589
5758	575
5722	
5685	
5659	
5636 A	564
5603	560
5586	
5563	
5538 A	
5504	
5487	549
5465	
5443 A.	
5417	539—537
5354 A	529—527
	522—521
	517

Digitized by Google

LIBRARY

5. Mangansuperchlorid (Mn_2Cl_7)

Löst man in einem vollkommen trockenen Kolben einige Stückchen Kaliumpermanganat in wenig rauchender Schwefelsäure und fügt zu der grünen Lösung einige Körnchen geschmolzenes Chlornatrium, wobei man, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten, stets den Kolben wieder sorgfältig schliessen muss, so erfüllt sich das Gefäss mit einem bräunlichen Dampf, nämlich Mangansuperchlorid. Das Absorptionsspektrum dieses Dampfes ist bisher untersucht von Miller [17]), der ein Bild veröffentlicht hat und von Luck [18]), der mittelst okularer Beobachtung »8 Absorptionslinien« findet, »von denen 4 sehr fein und zu je 2 als Doppellinien zusammenstehen, während die anderen breiter sind.«

Meine Versuchsanordnung war dieselbe wie vorher nur diente jetzt als Absorptionsgefäss der eben erwähnte Kolben, der einen Durchmesser von etwa 10 cm hatte. Das Mangansuperchlorid hat ein sehr schönes Absorptionsspektrum, das sich fast über das ganze sichtbare Spektrum erstreckt, nämlich vom Orange bis weit ins Blaue hinein. Beim Photographieren aber machte sich die geringe Empfindlichkeit der von mir benutzten Films für grüne Strahlen unangenehm bemerkbar. Es zeigte sich nämlich, dass bei Vergrösserung der Schichtdicke — wenn ich zwei solcher Kolben nahm — die Schärfe der Banden ausserordentlich wuchs. Bei dieser Schichtdicke von etwa 20 cm aber zeigte die Platte selbst nach 5—6 Minuten langer Exposition im Grünen nicht die geringste Schwärzung, während Orange und Blau überexponiert waren. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, sensibilisierte ich die Films mit Acredingelb. So erhielt ich nach $1^1/_2$—2 Minuten eine in allen Teilen des Spektrums gleichmässig geschwärzte gute Photographie. Wenngleich nun aber die Kanten bedeutend schärfer waren, wie beim Tellurdichlorid, so waren sie doch — wenigstens teilweise — noch nicht so, dass man unter dem Mikroskop eine scharfe Grenze zwischen Hell und Dunkel

[17]) Phil. Mag. (3) 27 (1845) p. 81.
[18]) Ztschr. f. Analyt. Chem. VIII. (1869) p. 405.

Digitized by Google

hätte sehen können. Daher wurde die Messung in derselben Weise bewerkstelligt wie vorher.

Wie schon erwähnt ist das Absorptionsspektrum des Mangansuperchlorid wiederum ein Bandenspektrum, dessen Banden sich nach dem Roten zu abschattieren. Auch hier sind die Banden in Gruppen geordnet und zwar unterscheidet man zwei Arten von Bandengruppen, eine stärkere und eine schwächere, die jedesmal mit einander abwechseln. In dem Verzeichnis der Wellenlängen sind die stärkeren Gruppen mit A, die Nebengruppen mit B bezeichnet. Jede Gruppe besteht aus einer grossen Zahl von Banden, die aber nicht immer alle gemessen werden konnten.

λ	λ
5379	5053
5362	5041
5345	5026
5328	5012 B
5311	4987
5307	4968
5298	4956
5290	4946
5274 A	4933
5265	4917
5249	4896
5243	4882 A
5232	4846
5227	4829 B
5212 B	4778
5167?	4740
5153?	4725
5128	4708 A
5113	4663? B
5099	4543? A
5083	4390? A
5070 A	

Digitized by Google

Die folgenden Tabellen enthalten die Schwingungszahlen der ersten Kanten der A- und B-Gruppen und ihre Differenzen.

A-Gruppen.

n	Δ
1896	76
1972	76
2048	76
2124	77
2201	77
2278	

B-Gruppen.

n	Δ
1919	76
1995	76
2071	74
2145	

6. Untersuchungen im Ultravioletten. Benzol.

Wie ich schon eingangs erwähnte, befassen sich die vorhandenen Arbeiten über Absorptionsspektren fast ausschliesslich mit dem sichtbaren Teile des Spektrums. Das hat seinen Grund darin, dass der von den gebräuchlichen Lichtquellen erzeugte kontinuierliche Grund nur bis zur Cyan-Bande $\lambda = 3883$ reicht — am weitesten reicht das Zirkonlicht —. Zur Untersuchung der Absorptionsspektren im Ultravioletten benutzen nun Leiving und Dewar die zahlreichen Linien des Eisenbogens. Sie blenden abwechselnd die eine und die andere Hälfte des Spaltes ab und bringen in den Gang der Strahlen einmal das mit der zu untersuchenden Substanz gefüllte und dann das leere Absorptionsgefäss [19]), wobei sie sorgfältig

[19]) Selbstverständlich müssen Linsen und Wände des Absorptionsgefässes aus Quarz sein, da Glas die Lichtstrahlen von 300μμ ab vollständig absorbiert.

Digitized by Google

auf gleiche Expositionszeit achten Sie schätzen dann bei jeder Linie die Intensität der beiden Hälften und bestimmen dann die Absorptionskurve, indem sie als Ordinate die Wellenlängen und als Abscisse die Intensitätsunterschiede $\frac{i-i_1}{i}$ nehmen. Diese Methode wurde auch von mir versucht. Sie gestattet event. die Lage der Absorptionsstreifen bis auf einige Angstroem-Einheiten zu bestimmen, aber sie ist nicht in der Lage, uns näheren Aufschluss über die Structur dieser Streifen zu geben. Ausserdem ist sie manchen Fehlern unterworfen, zumal ist ja eine derartige Intensitätsschätzung für nicht gerade sehr geübte Augen stets zweifelhaft. Ich versuchte sodann noch das Bogenlicht in dieser Gegend kontinuierlich zu machen, indem ich ein Gemisch von möglichst vielen Salzen hineinbrachte, die reich an Linien im Ultravioletten sind. Einen kontinuierlichen Grund aber konnte ich auf diese Weise nicht erhalten. Pauer [20]) benutzt zur Untersuchung der Absorptionsspektren einiger organischer Substanzen als ultraviolette Lichtquelle den Funken zwischen Elektroden aus Cadmium oder solchen der Ederschen Legierung. Die von Eder und Valenta veröffentlichte Photographie dieser Funkenspektren zeigt, dass sie kaum mehr Linien als das Eisenspektrum haben, dass aber von einem kontinuierlichen Grunde keine Rede sein kann.

Alsdann versuchte ich das von Schumann untersuchte Kapillarlicht. Ich wählte eine Geissler-Röhre mit einer Kapillare von etwa $^1/_3$mm Durchmesser, die an einer Seite mit einer Quarzplatte verschlossen war. Die Röhre war mit Platinelektroden versehen, weil ein Vorversuch mit Aluminium-Elektroden resultatlos verlaufen war, wegen der grossen dadurch bedingten Verunreinigung. Diese Röhre wurde mit einer Quecksilber-Luftpumpe sorgfältig bis zur vollständigen Fluorescenz evakuiert, darauf wiederholt mit Wasserstoff ausgespült und endlich, als anzunehmen war, dass nur noch reiner Wasserstoff vorhanden sei, wurde sie bei ungefähr 2mm Druck abgeschmolzen. Liess ich nun durch diese Röhre den hochgespannten,

[20]) Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Pogg. Ann. LXI (1897) p. 363.

Digitized by Google

nicht kondensierten Funken übergehen — ich benutzte ein Induktorium von ungefähr 30 cm Schlagweite bei 36 Volt und ca. 5 Ampère — so erhielt ich in der Tat einen vollständig kontinuierlichen Grund von der Wasserdampf-Bande $\lambda = 3063$ bis ca. $\lambda = 2250$. Die Lichtintensität war allerdings sehr gering. Eine vierstündige Aufnahme der Lichtquelle allein, also ohne Zwischenstellung eines Absorptionsgefässes, war noch bei weitem unterexponiert. Die Intensität des von der Röhre emittierten ultravioletten Lichtes nahm zu mit der Spannung des Funkens. Diese noch zu steigern, war bei der von mir benutzten Glasröhre wegen der starken Erwärmung nicht angängig. Zweifellos würde man bessere Bedingungen erhalten, wenn man eine Quarzröhre verwenden würde und daher bedeutend höhere Spannungen anwenden könnte. Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass es mir durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Herrn Professor Kayser vergönnt war, eine Aufnahme mit einer neuen Lichtquelle zu machen. Es war dies die jüngst von W. C. Heraens vollständig aus Quarz konstruierte Quecksilber-Bogenlampe. Diese Lampe besitzt eine kolossale Lichtintensität und es war wegen der starken Ozonbildung zu vermuten, dass dieses Licht reich an ultravioletten Strahlen sei Die Photographie aber zeigte, dass nur die Quecksilberlinien im Ultravioletten eine enorme Intensität besitzen ein kontinuierlicher Grund war nicht vorhanden.

Mit Hülfe der vorhin beschriebenen Wasserstoffröhre gelang es mir nun, das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes zu photographieren. Das von der Röhre emittierte Licht wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt geworfen, vor dem sich das Absorptionsgefäss befand. Es war dies eine ca. 10 cm lange, beiderseitig mit einer Quarzplatte versehene Glasröhre von ungefähr 3 cm Durchmesser. Trotz einer Belichtungsdauer von 12 Stunden war die Platte noch unterexponiert und selbst eine Verdopplung der Expositionszeit ergab kein besseres Resultat.

Das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes ist wiederum ein ausgeprägtes Bandenspektrum, dessen Banden nach den langen Wellenlängen hin verlaufen. Man unter-

Digitized by Google

scheidet deutlich 8 Bandengruppen, deren erste Kanten in dem Verzeichnis der Wellenlängen wieder jedesmal mit A bezeichnet sind Die zweite Rubrik enthält die Messungen von Pauer [21])

Friederichs	Pauer
2694	
2688	
2681	
2675	
2670 A	267
2661	
2638	
2633 A	
2631	
2628	
2625	
2614	261,3
	261,0
2603	260,2
2598	259,7
2593	259,2
2588 A	
2583	
2570	257,0
2568	
2564	
2261	
2558	
2550	255,0
2543	254,7
2538	253,5
2530	252,8
2526 A	
2516	
2510	251,0
2500	249,7
	249,5

[1]) S. **Anm. 20.**

Digitized by Google

Friederichs	Pauer
2481	248,8
	247,8
2470	247,2
	246,7
2463	246,3
2458 A	245,6
2451	
	244,5
	244,0
2437	
2434	
2430	
2426	242,7
	242,5
2420	242,0
2415	241,2
2408	
2404 A	240,0
2397	
2388	
2381	237,7
2370	
2356 A	236,2
2346	
2337	
2328	
2319	
2308	
2305 A	
2270	
2259	

Der Vergleich meiner Messungen mit denen von Pauer zeigt im allgemeinen genügende Uebereinstimmung; meine Messungen sind vollständiger nur an einzelnen Stellen hat Pauer einige Banden gemessen, die ich auf den Photographien nicht sehe:

Digitized by Google

Interessanter ist der Vergleich mit den Messungen von Hartley [22]) an einer Lösung von Benzol in Alkohol. Hartley beschreibt 6 Bänder, die nach der Seite der kürzeren Wellenlängen schärfer, also nach Rot abschattiert sind wie meine Bandengruppen und jede einzelne Bande. Ausserdem sieht Hartley bei bestimmter Schichtdicke noch Spuren eines 7ten Bandes. Wenn man nun die scharfen Kanten der Hartley'schen Banden den mit A bezeichneten Hauptkanten meiner 8 Bandengruppen gegenüberstellt, sodass sie möglichst gut passen, so ergibt sich folgende Tabelle:

Friederichs	Hartley	Differenz
2670	2681	11
2633		
2588	2599	11
2526	2541	15
2458	2485	17
2404	2429	25
2356	2376	20
2305	2330	25

Nimmt man an, dass die Banden in flüssigem und gasförmigem Zustand sich entsprechen, woran kaum zu zweifeln ist, so sind die Banden Hartleys sämtlich nach Rot verschoben, was auch sonstigen Erfahrungen entspricht. Interessant ist, dass die Verschiebung desto grösser zu werden scheint, je kleiner die Wellenlänge ist. Die zweite meiner Bandengruppen hat Hartley nicht beobachtet. Mit gutem Willen kann man sie auf den Photographien von Hartley ahnen.

[22]) Notes on the Absorption Bands in the Spektrum of Benzene.

Digitized by Google

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor H. Kayser im physikalischen Institut der Bonner Universität ausgeführt.

Es ist mir eine ehrende Pflicht, meinem hochverehrten Herrn Lehrer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für sein freundliches Entgegenkommen und seinen Rat, mit dem er mir stets bei der Ausführung meiner Arbeit zur Seite stand.

Auch Herrn Privatdozent Dr. Konen bin ich für die stetige wohlwollende Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet

Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY

Due two weeks after date.

APR 14 1914

30m-7,'12

richs, katho-
mber 1878 als
Ich besuchte
auf das König-
ches ich Ostern
um mich dem
senschaften zu
Marburg und

Geboren
lischer Ko
Sohn des
das Progy
liche Gym
1900 mit
Studium
widmen.
Bonn.

nischen Lehrer:

Folgen
In Mar
von
ma
Sch

r, Hess, Kühne-
haum, Schenk,

In Bo
Ar
He
Ki
W

hein, Hagenbach,
Konen, Kortum†,
Strasburger und

Ihnen

Digitized by Google